

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 29 AOUT 1955.

PRÉSIDENTE DE M. GASTON JULIA.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. LOUIS DE BROGLIE : *Bulletin de l'Institut international du Froid. Numéro spécial. IX^e Congrès international du Froid.*

CORRESPONDANCE.

RELATIVITÉ. — *Sur la représentation du champ unitaire par un tenseur g_{ik} non symétrique.* Note de M. JEAN HÉLY, présentée par M. Joseph Pérès.

On détermine les équations *les plus simples* qui peuvent être imposées au tenseur g_{ik} , représentatif du champ unitaire.

Soient g^{ik} et g_{ik} deux tenseurs non symétriques tels que $g^{ik}g_{il} = \delta_l^k$, f^{ik} et f_{ik} deux tenseurs symétriques tels que $f^{ik}f_{il} = \delta_l^k$, R_{ik} le tenseur de Ricci construit à l'aide des coefficients de la connexion riemannienne de f_{ik} , S^{ik} le tenseur $R^{ik} - f^{ik}R/2$ (avec $R^{ik} = f^{is}f^{kt}R_{st}$ et $R = f^{st}R_{st}$), g le déterminant des g_{ik} et f le déterminant des f_{ik} .

Si l'on pose

$$h^{ik} = \sqrt{\frac{g}{f}} g^{ik},$$

l'on observe immédiatement que

$$[\sqrt{-f}(h^{ik}g_{il} + h^{kl}g_{li})]_{,k} \equiv \sqrt{-f}h^{ik}g_{ik,l} \equiv \frac{-g_{,l}}{\sqrt{-g}}$$

et donc que

$$2[\sqrt{-f}(h^{ik}g_{il} + h^{kl}g_{li})]_{,k} \equiv \sqrt{-f}(h^{ik}g_{ik,l} + h^{kl}g_{kl,l})$$

ou que

$$\begin{aligned} 2(\sqrt{-f} h^{ik} g_{il})_{,k} - \sqrt{-f} h^{ik} g_{ik,l} &\equiv 2g_{il}(\sqrt{-f} h^{ik})_{,k} + \sqrt{-f} h^{ik} (g_{ik,l} + 2g_{il,k}) \\ &\equiv 2g_{il}(\sqrt{-f} h^{ik})_{,k} + \sqrt{-f} h^{ik} (g_{ik,l} + g_{kl,i} + g_{il,k}), \end{aligned}$$

car

$$h^{ik} g_{kl,i} \equiv h^{ki} g_{il,k} \equiv h^{ik} g_{il,k}$$

Par ailleurs, l'on sait que

$$2(\sqrt{-f} f^{ik} R_{il})_{,k} - \sqrt{-f} f^{ik} R_{ik,l} \equiv \sqrt{-f} (2R_{l;k}^k - f^{ik} R_{ik;l}) \equiv \sqrt{-f} (2R_l^k - f^{is} R_{is} \delta_l^k); k \equiv 0$$

et que

$$2(\sqrt{-f} S^{ik} f_{il})_{,k} - \sqrt{-f} S^{ik} f_{ik,l} \equiv \sqrt{-f} (2S_{l;k}^k - S^{ik} f_{ik;l}) \equiv 2\sqrt{-f} S_{l;k}^k \equiv 0.$$

Il appert donc que, si l'on pose, soit :

$$(I) \quad h^{ik} = f^{ik} \quad \text{et} \quad g_{ik} = \varepsilon f_{ik} + \frac{1}{\lambda} R_{ik},$$

soit

$$(II) \quad g_{ik} = f_{ik} \quad \text{et} \quad h^{ik} = \varepsilon f^{ik} + \frac{1}{\lambda} S^{ik},$$

ε et λ désignant deux constantes, l'on a

$$2(\sqrt{-f} h^{ik} g_{il})_{,k} - \sqrt{-f} h^{ik} g_{ik,l} = 0,$$

et par conséquent

$$2g_{il}(\sqrt{-f} h^{ik})_{,k} + \sqrt{-f} h^{ik} (g_{ik,l} + g_{kl,i} + g_{il,k}) = 0,$$

c'est-à-dire

$$g_{il}(\sqrt{-f} h^{ik})_{,k} = 0,$$

si l'on pose encore

$$(III) \quad g_{ik,l} + g_{kl,i} + g_{il,k} = 0$$

et

$$\sqrt{-f} h^{ik} (g_{ik,l} + g_{kl,i} + g_{il,k}) = 0$$

si l'on pose encore

$$(IV) \quad (\sqrt{-f} h^{ik})_{,k} \equiv (\sqrt{-g} g^{ik})_{,k} = 0.$$

Dans l'hypothèse (III), les tenseurs B_{ik} et H^{ik} représentatifs des champs électromagnétiques (\vec{E}, \vec{B}) et (\vec{D}, \vec{H}) de Born s'identifient immédiatement à g_{ik} et h^{ik} et la densité de courant J^i à

$$h^{ik}_{;k} \equiv \frac{1}{\sqrt{-f}} (\sqrt{-f} h^{ik})_{,k} \equiv \frac{1}{\sqrt{-g}} (\sqrt{-g} g^{ik})_{,k}.$$

Dans l'hypothèse (IV) on peut écrire, de même :

$$\sqrt{-g} g^{ik} \equiv \sqrt{-f} h^{ik} = \pm B_{lm}, \quad g_{ik} = \pm \sqrt{-f} H^{lm},$$

$$g_{ik,l} + g_{kl,i} + g_{li,k} = \pm \sqrt{-f} J^m = \pm (\sqrt{-f} H^{sm})_{,s}$$

(i, k, l, m désignant une permutation paire ou impaire des indices 1, 2, 3, 4) et la force de Lorentz totale $B_{li} J^i$ ou $B_{lm} J^m$ est effectivement nulle dans les deux cas.

On voit en outre, en faisant tendre vers zéro les g_{ik} , que le continuum obtenu tend vers l'Univers de Minkowski si $\varepsilon = 1$ et vers un Univers « de Sitter » de constante cosmologique $\lambda(\varepsilon - 1)$ si $\varepsilon \neq 1$. Le remplacement de R_{ik} par

$$R_{ik} - \frac{8\pi G \rho_0}{c^2} \left(u_i u_k - \frac{1}{2} f_{ik} \right)$$

ou de S^{ik} par

$$S^{ik} - \frac{8\pi G \rho_0}{c^2} u^i u^k$$

dans les équations (I) ou (II) permet, enfin, d'introduire une densité de masse propre ρ_0 , en sus de la densité de courant J^i et de la constante cosmologique $\lambda(\varepsilon - 1)$.

ASTRONOMIE. — *La mesure des vitesses radiales stellaires au prisme objectif à champ normal.* Note (*) de M. CHARLES FEHRENBACH et M^{me} MARCELLE DUFLLOT, présentée par M. André Danjon.

Nous indiquons les résultats de mesures portant sur 46 étoiles situées dans la Chevelure de Bérénice et nous discutons les résultats obtenus pour des étoiles plus brillantes que la dixième grandeur et de types spectraux très différents.

La méthode décrite par l'un de nous (1) a été améliorée. Nos clichés comportent maintenant, en deux poses de 2 heures, 100 à 150 étoiles dans un champ de 3° sur 4°. Ces étoiles plus brillantes que la dixième grandeur sont bien mesurables. Une nouvelle technique de mesure avec un spectrocomparateur construit spécialement par nous permet la mesure rapide et précise des étoiles de tous types spectraux. La reconnaissance des étoiles à grandes vitesses radiales est immédiate et ne nécessite aucun dépouillement. La précision interne des mesures est excellente et comparable à celle des mesures classiques faites avec le spectrographe à fente, travaillant avec la même dispersion. L'erreur à craindre sur une mesure d'une étoile à raies nombreuses et fines

(*) Séance du 22 août 1955.

(1) CH. FEHRENBACH, *Annales d'Astrophys.*, 10, p. 257 et 306; 11, p. 35, Publ. OHP, Vol. I, n° 14.

Liste de vitesses radiales mesurées au prisme objectif.

Étoile HD.	Magn. phot.	Spectre.	Vit. rad. PO.	Qual.	Vit. rad. Cat.	Qual.	Diff.	Poids.
106 946.....	8,15	F 0 V	+13	C	- 1	<i>c</i>	+14	0
999.....	7,63	F 1 III	-15	B	- 8	<i>b</i>	- 7	2
107 086.....	8,03	F 6 IV	+10	A	-	-	-	-
131.....	6,66	A 9 IV	+ 3	B	0	<i>d</i>	+ 3	1
159.....	8,02	F 2 II	+17	A	+10	<i>c</i>	+ 7	2
326.....	6,42	F 0 II	+12	A	+ 8	<i>d</i> var.	+ 4	1
325.....	6,80	K 1 IV	-23	A	-17	<i>c</i>	- 6	1
398.....	7,36	F 0 IV	-15	B	-17	<i>b</i>	+ 2	2
399.....	9,42	G 0 V	+ 2	B	- 2	<i>c</i>	+ 4	1
427.....	9,05	A 3 IV	+ 1	C	- 9	<i>d</i>	+10	1
468.....	9,08	G 8 III	+25	A	-	-	-	-
469.....	8,23	G 8 IV	+21	B	+24	<i>c</i>	- 3	2
513.....	7,59	F 0 IV	- 3	A	0	<i>b</i>	- 3	2
531.....	9,30	F 8 V	+12	C	-	-	-	-
568.....	9,50	K 0 III	+16	B	-	-	-	-
583.....	9,73	G 0 IV	(+ 7)	-	- 2	<i>c</i>	+ 9	0
611.....	8,92	F 7 IV	+ 2	A	- 1	<i>c</i>	+ 3	2
	9,86	F 2 V	-18	C	-10	<i>d</i>	- 8	0
653.....	6,17	A 0 IV	- 7	B	- 4	<i>b</i>	0	2
700.....	5,36	F 5	- 2	var.	0	var.	- 2	0
725.....	9,24	K 3 I b	-12	B	-	-	-	-
742.....	9,93	K 2 I b	-19	A	-	-	-	-
793.....	9,49	F 8 V	-14	C	+ 6	var.	-20	0
834.....	8,61	G 8 II	-29	A	+ 2	var.?	-31	0
853.....	9,43	F 3 IV	+11	C	+ 5	<i>d</i>	+ 6	1
107 877.....	8,79	F 5	- 5	A	+ 2	<i>c</i>	- 7	2
935.....	6,89	A 9 III	- 2	B	- 1	<i>b</i>	- 1	2
966.....	5,28	A 2	+ 2	A	0	<i>b</i>	+ 2	2
108 007.....	6,60	A 9 IV	- 1	A	- 8	<i>c</i> var.	+ 7	1
102.....	8,69	F 8 V	+ 1	B	- 2	<i>c</i>	+ 3	2
226.....	8,77	F 7 V	+ 7	A	- 3	<i>c</i>	+10	2
238.....	9,36	K 0 II	-18	A	-	-	-	-
283.....	5,21	A 5	- 2	A	- 5	<i>c</i> var.	+ 3	0
358.....	9,26	F 8 V	-22	A	-	-	-	-
382.....	5,19	A 2	0	A	- 2	<i>c</i> var.	+ 2	1
421.....	9,24	K 2 IV	+ 1	B	- 1	<i>c</i>	+ 2	1
449.....	8,60	F 0 III	-19	A	-	-	-	-
486.....	6,83	A 5 II	- 1	B	0	<i>b</i>	- 1	2
519.....	7,91	A 7 III	-10	B	- 7	<i>c</i>	- 3	2
576.....	9,49	G 0 V	-16	B	-	-	-	-
642.....	6,66	A 7 III	+ 6	var.	+ 3	var.	+ 3	0
651.....	6,80	A 9 III	- 2	B	- 2	<i>c</i> var.	0	0
662.....	5,21	A 0 p	- 3	A	- 3	<i>b</i>	0	2
807.....	8,30	F 6 IV	- 3	C	+ 2	<i>c</i>	- 5	1
805.....	9,10	G 8 II	-29	B	-	-	-	-
806.....	9,91	G 8 II	+72	A	+75	<i>c</i>	- 3	1

(type spectral G à M) est de 4 à 5 km/s pour un cliché. La moyenne des mesures de quatre clichés est donc connue avec une erreur probable de 2,5 km/s. Il semble que l'erreur de mesure provienne des petits déplacements que subit la gélatine pendant le développement et le séchage. Nous ne constatons aucune correction systématique en fonction ni du type spectral, ni de la magnitude, ni de la position de l'étoile.

Nous publions une liste de 46 étoiles de la Chevelure de Bérénice mesurées sur 8 clichés, 4 à poses longues, 4 à poses courtes. L'accord de nos mesures avec les valeurs obtenues avec le spectrographe à fente est bon. Une discussion plus serrée de ces résultats permet de classer l'ensemble des étoiles en trois groupes. Pour les étoiles sûrement constantes (Poids 2) la différence absolue moyenne entre nos valeurs et celles du catalogue est 2,8 km/s. Pour les étoiles (1) mal déterminées ou un peu variables la différence est 4,4 km/s; pour les étoiles variables cette valeur monte à 9,6 km/s. L'étoile HD 108642 est une double spectroscopique connue ⁽²⁾. Nous donnons les valeurs mesurées par nous et nous les comparons aux valeurs calculées à l'aide de l'orbite de Harper avec la période de 11,7869 jours :

Vit. rad. P. O. (km/s).....	+31	+39	+15	-12	+37	-47	+6	-29
Vit. rad. Harper (km/s).....	+30	+40	+16	-5	+40	-41	0	-36

Écart quadratique moyen : 4,8 km/s.

Notre liste de vitesses radiales montre nettement les résultats que l'on peut attendre de ces mesures. Plusieurs centaines de clichés sont actuellement au dépouillement et donneront une longue série de mesures nouvelles. Un prisme objectif de 40 cm de diamètre, actuellement en construction au Laboratoire d'Optique de l'Observatoire de Paris, permettra d'atteindre des étoiles de magnitude 12,5.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Réflexion d'une onde électromagnétique plane sur un gaz ionisé.* Note de M. PAUL POINCELOT, présentée par M. Louis de Broglie.

J'apporte une rectification à deux Notes antérieures ⁽¹⁾, où j'applique une formule asymptotique relative à la fonction de Hankel de première espèce $H_v^{(1)}(z)$ pour un argument de z égal à $+2\pi$, alors qu'elle n'est valable que pour $-\pi < \arg z < +2\pi$. Je rappelle que je considère un gaz dont l'indice n varie

⁽²⁾ W. E. HARPER, *Publ. Dom. Astr. Obs.*, 3, 1926, p. 315.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 244, 1955, p. 186 et 290.

suivant la loi :

- (1) pour $x < 0$, $n = 1$;
 (2) pour $0 < x < \frac{\omega^2}{\alpha}$, $n = \sqrt{1 - \frac{\alpha x}{\omega^2}}$;
 (3) pour $x > \frac{\omega^2}{\alpha}$, $n = -i \sqrt{\frac{\alpha x}{\omega^2} - 1}$;

les radicaux étant réels. Une onde électromagnétique plane tombe sous l'incidence normale. Ses champs E et \mathcal{H} satisfont, en u. é. m. C. G. S., aux relations :

- (4) $\frac{d^2 E}{dx^2} - \frac{\omega^2}{c^2} \left(\frac{\alpha x}{\omega^2} - 1 \right) E = 0$,
 (5) $\mathcal{H} = \frac{i}{\omega} \frac{dE}{dx}$.

Je mets la solution générale de (4) sous la forme

$$(6) \quad E = \sqrt{\frac{\alpha x}{\omega^2} - 1} \left\{ A_1 H_{\frac{1}{3}}^{(1)}(z) + A_2 H_{\frac{1}{3}}^{(2)}(z) \right\},$$

avec

$$(7) \quad z = e^{i \frac{\pi}{2}} \frac{2 \omega^3}{3 \alpha c} \left(\frac{\alpha x}{\omega^2} - 1 \right)^{\frac{3}{2}},$$

les radicaux étant réels pour $\alpha x / \omega^2 - 1 > 0$.

J'applique ensuite les relations asymptotiques de Hankel

$$(8) \quad H_{\nu}^{(1)}(z) \sim \left(\frac{2}{\pi z} \right)^{\frac{1}{2}} e^{i \left[z - \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{2} \right]} \{ 1 + O(z^{-1}) \}$$

valable pour

$$(9) \quad -\pi < \arg z < +2\pi$$

et

$$(10) \quad H_{\nu}^{(2)}(z) \sim \left(\frac{2}{\pi z} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-i \left[z - \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{2} \right]} \{ 1 + O(z^{-1}) \}$$

valable pour

$$(11) \quad -2\pi < \arg z < +\pi$$

quel que soit ν .

Lorsque x tend vers $+\infty$, la fonction $H_{\frac{1}{3}}^{(2)}$ de (6) tend elle-même vers l'infini, tandis que la fonction $\sqrt{x} H_{\frac{1}{3}}^{(1)}$ tend vers zéro. Il convient donc de faire $A_2 = 0$.

Si ensuite, on remplace, dans (6), $H_{\frac{1}{3}}^{(1)}$ par son expression en fonction de $J_{\frac{1}{3}}$ et $J_{-\frac{1}{3}}$, on trouve que la fonction E est uniforme, et qu'elle peut être écrite

$$(12) \quad E = A \sqrt{1 - \frac{\alpha x}{\omega^2}} \left\{ J_{\frac{1}{3}}(z_1) + J_{-\frac{1}{3}}(z_1) \right\},$$

avec

$$(13) \quad z_1 = \frac{2\omega^3}{3\alpha c} \left(1 - \frac{\alpha x}{\omega^2} \right)^{\frac{3}{2}},$$

les radicaux étant réels pour $x < (\omega^2/\alpha)$. En tenant compte de la continuité des champs à l'origine, j'explicite le coefficient de réflexion ρ pour le champ électrique

$$(14) \quad \rho = \frac{\left(1 + i \frac{\alpha c}{\omega^3} \right) J_{\frac{1}{3}} \left(\frac{2\omega^3}{3\alpha c} \right) + J_{-\frac{1}{3}} - i \left(J_{\frac{2}{3}} + J_{\frac{4}{3}} \right)}{\left(1 - i \frac{\alpha c}{\omega^3} \right) J_{\frac{1}{3}} \left(\frac{2\omega^3}{3\alpha c} \right) + J_{-\frac{1}{3}} + i \left(J_{\frac{2}{3}} + J_{\frac{4}{3}} \right)}.$$

Supposons $(2\omega^3/3\alpha c) \gg 1$, c'est-à-dire $(4\pi/3)(h_0/\lambda) \gg 1$, λ étant la longueur d'onde et h_0 la hauteur à laquelle l'indice s'annule. On trouve une valeur asymptotique :

$$(15) \quad \rho \sim i e^{-i \frac{4\omega^2}{3\alpha c}} \quad (|\rho| = 1).$$

La réflexion est totale.

Au déphasage caractérisé par (15) correspond une durée de parcours $4\omega^2/3\alpha c$ et une longueur de parcours qui, dans le vide, serait $4\omega^2/3\alpha = (4/3)h_0$, soit une hauteur apparente de réflexion égale à $(2/3)h_0$ en régime sinusoïdal. En régime impulsif, si l'on admet que la notion de vitesse de groupe est applicable, on trouve un temps de parcours total $d\tau/d\omega = 4\omega^2/\alpha c$, soit en définitive, une hauteur apparente de réflexion $2h_0$. Les résultats demeurent les mêmes si l'indice n cesse de varier pour une altitude $h > h_0$, ceci dans le cas où $2\omega^3/3\alpha c \gg 1$. J'ai vérifié ce fait par le calcul dans mes Notes précédentes. Il est d'ailleurs évident que si l'affaiblissement devient grand, tout se passe comme si l'indice variait indéfiniment.

J'ai tenté de justifier l'application de la notion de vitesse de groupe sur des exemples numériques, en évaluant approximativement les intégrales. Mes calculs sont incomplets, mais me paraissent assez encourageants pour qu'on puisse envisager un examen rigoureux.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Effet co-catalytique des traces d'eau dans la formation du polyacétaldéhyde*. Note (*) de MM. MAURICE LETORT et PIERRE MATHIS, présentée par M. Jacques Duclaux.

A son point de fusion ($-123,3^\circ$) et dans certaines conditions, l'acétaldéhyde se transforme en polyacétaldéhyde⁽¹⁾; c'est le seul cas connu où il y ait concomitance de la polymérisation et de la fusion du cristal⁽²⁾.

(*) Séance du 8 août 1955.

(1) M. LETORT et J. PETRY, *J. Chim. phys.*, **48**, 1951, p. 594; la bibliographie est donnée dans ce mémoire.

(2) M. LETORT et A. J. RICHARD, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 86.

On savait que de petites quantités d'eau inhibent cette réaction ⁽³⁾, ⁽⁴⁾. Nous allons montrer qu'en réalité l'eau est *co-catalyseur* de la polymérisation. Il semble que ce soit la première fois qu'on observe cet effet dans le cas d'initiateurs organiques.

Le mode opératoire employé a été décrit ⁽⁴⁾. L'acétaldéhyde pur étant refroidi à -118° , on y incorpore par photooxydation une quantité minime mais connue d'acide peracétique. La préparation est alors amenée à $-123,3^{\circ}$, le refroidissement étant réglé pour que la cristallisation se fasse en un temps donné. La préparation étant ramenée à la température ordinaire, on élimine le monomère résiduel par dissolution dans l'eau; le polyacétaldéhyde est recueilli, séché et pesé.

Cependant, dans les expériences que nous rapportons ici, l'acétaldéhyde était plus strictement rectifié; sous pression constante (d'azote pur) la température de distillation restant constante à $1/100^{\circ}$ près pendant le prélèvement.

Dans ces nouvelles expériences, tout se passait comme si la rectification très poussée éliminait des traces d'une « impureté » indispensable. Nous avons alors introduit dans le monomère des traces d'eau en quantité connue. Un volume étalonné est rempli de vapeur d'eau sous sa pression saturante à une température donnée; cette quantité de vapeur est condensée dans le vase à -80° ; l'acétaldéhyde est ensuite introduit et photoxydé comme nous l'avons dit.

La teneur du monomère en eau systématiquement ajoutée étant exprimée en moles pour 10^6 moles CH_3CHO , le graphique donne les résultats pour les conditions suivantes : 45 moles d'acide peracétique pour 10^6 moles CH_3CHO ; durée de la cristallisation, 15 mn pour 17,2 g d'aldéhyde (soit 20 cm^3 à -80°).

L'effet favorable des traces d'eau est extrêmement sensible entre 15 et $60 \cdot 10^{-6}$. Au delà, l'effet inhibiteur commence à se manifester; il s'amplifie à mesure que la teneur en eau augmente comme le montrent les résultats suivants qui pour 0,65 % d'eau en poids, confirment l'inhibition antérieurement observée ⁽³⁾, ⁽⁴⁾

Teneur en eau du monomère.

en moles pour 10^6 moles CH_3CHO ...	200	470	710	3 900	7 600	15 500
en poids (%).....	0,0086	0,019	0,029	0,16	0,31	0,65
Rendement (%).....	30,2	28,7	20,5	12,5	7,6	2,2

Nous avons fait la preuve que :

1° des traces d'alcool éthylique, substitué à l'eau, ont qualitativement le même effet;

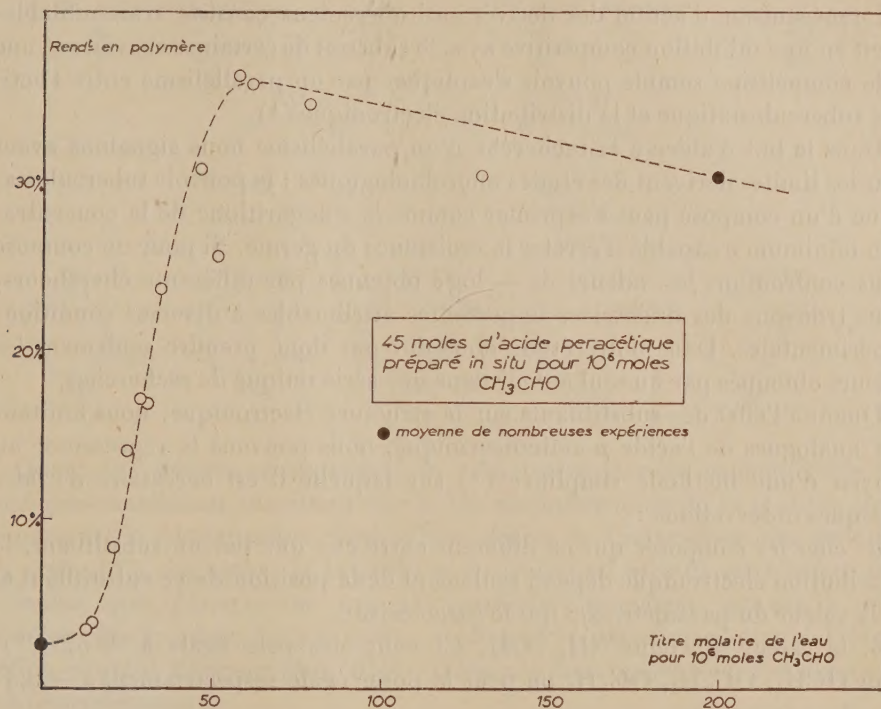
2° en l'absence d'initiateur, le co-catalyseur est sans effet;

3° l'acide benzoïque (dont la préparation à l'état rigoureusement anhydre

⁽³⁾ J. C. BEVINGTON et R. G. W. NORRISH, *Proc. Roy. Soc.*, London, A 196, 1949, p. 363.

est également possible) peut être qualitativement substitué à l'acide peracétique comme initiateur;

4° le poids moléculaire (environ $2 \cdot 10^6$ estimé par viscosimétrie) reste du même ordre de grandeur entre 0 et $200 \cdot 10^{-6}$ d'eau (pour $45 \cdot 10^{-6}$ d'acide peracétique).



Nous avons fait quantitativement la preuve que l'allure singulière de la courbe de co-catalyse vers l'abscisse zéro est due à l'adsorption irréversible sur la paroi du vase d'une quantité d'eau qui correspondrait au titre molaire de $15 \cdot 10^{-6}$. Nos résultats étant corrigés de cette quantité, le maximum d'efficacité de l'eau coïncide avec l'équi-molarité du couple acide peracétique-eau.

On observera accessoirement qu'en absence d'eau systématiquement ajoutée le rendement est encore notable. On n'obtient de rendement nul qu'en ajoutant des traces d'ammoniac au monomère.

En conclusion, si l'initiation par l'acide peracétique, molécule peroxydique, et l'effet inhibiteur de l'eau suggéraient un mécanisme par radicaux libres de la polymérisation (¹), l'effet de cocatalyse que nous venons de décrire ainsi que l'initiation par l'acide benzoïque sont des arguments importants en faveur d'un mécanisme ionique. Nous ferons connaître d'autres arguments qui vont dans ce sens.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Recherche préliminaire sur la relation existant entre l'activité tuberculostatique et la structure électronique des dérivés bi- et tri-substitués du benzène.* Note de M^{lle} MARIA DI FONZO, présentée par M. Louis de Broglie.

Le mécanisme d'action des dérivés antituberculeux consiste vraisemblablement en une inhibition compétitive avec le substrat de certaines enzymes et une telle compétition semble pouvoir s'expliquer par un parallélisme entre l'activité tuberculostatique et la distribution électronique (¹).

Dans le but d'aider à la recherche d'un parallélisme nous signalons avant tout les limites dérivant des études microbiologiques : le pouvoir tuberculostatique d'un composé peut s'exprimer comme le cologarithme de la concentration minimum c capable d'arrêter la croissance du germe. Si pour un composé nous confrontons les valeurs de $-\log c$ obtenues par différents chercheurs, nous trouvons des différences importantes attribuables à diverses conditions expérimentales. Dans notre étude nous devons donc prendre seulement les valeurs obtenues par un seul auteur dans une série unique de recherches.

Quant à l'effet des substituants sur la structure électronique, nous limitant aux analogues de l'acide *p*-aminobenzoïque, nous pouvons le représenter au moyen d'une méthode simplifiée (²) sur laquelle il est nécessaire de faire quelques observations :

a. chez les composés qui ne diffèrent entre eux que par un substituant, la distribution électronique dépend seulement de la position de ce substituant et de la valeur du paramètre α/β qui le caractérise ;

b. la valeur α/β pour NH_2 , OH , Cl peut être prise égale à $-0,5$ (²) ; pour OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 on peut la poser égale respectivement à $-0,4$; $-0,3$; $-0,2$; (³).

Dans le tableau nous reportons les valeurs de $-\log c$.

Puisque α/β est égale pour NH_2 et pour OH , la méthode de calcul fournit pour les acides hydroxy et amino benzoïque substitués sur la même position des configurations électroniques égales. En fait, on peut admettre ceci seulement pour les dérivés méta. Pour les autres on doit tenir compte de l'influence qu'ont sur la distribution électronique le pont d'hydrogène, exceptionnellement fort dans l'acide salicylique (⁴), et la présence en para du carboxyle d'un groupe nucléophile : OR_2 étant un donneur d'électrons plus faible que NR_3 (⁵), l'interaction avec le carboxyle est plus forte dans le dérivé aminé.

(¹) M. DI FONZO, *Bull. Soc. It. Biol. Sper.* (en cours d'édition).

(²) M. PRATO et G. NEBBIA, *Le sostanze cancerigene*, L. da Vinci, Bari, 1951.

(³) C. C. PRICE, *Chem. Rev.* 29, 1941, p. 37.

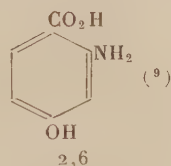
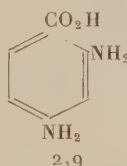
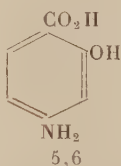
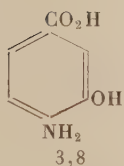
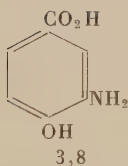
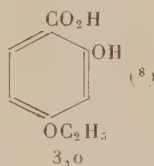
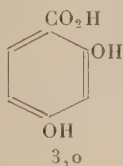
(⁴) G. E. K. BRANCH et D. L. YABROFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2568.

(⁵) R. ROBINSON, *Endeavour* 13, 1954, p. 173.



X = OH.....	3,7	} (6)
NH ₂	3,7	
Cl.....	4,4	
OCH ₃	5,0	
OC ₂ H ₅	5,9	
OC ₃ H ₇	6,2	

Acide <i>o</i> -hydroxybenzoïque.....	4,4	Acide <i>o</i> -aminobenzoïque.....	2,7	} (7)
» <i>m</i> -.....	3,5	» <i>m</i> -.....	3,4	
» <i>p</i> -.....	2,7	» <i>p</i> -.....	4,2	



Quant aux dérivés trisubstitués, on peut interpréter les valeurs qui leurs sont personnelles en admettant que le facteur influençant de la façon la plus importante la configuration électronique dérive de l'interaction des groupes en ortho ⁽¹⁰⁾. La nature et la position du troisième substituant n'influe pas à moins que n'intervienne une électroaffinité nettement opposée à celle résultant des groupes situés en ortho (acide *p*-aminosalicylique) ou que l'interaction en ortho devienne plus faible (acides 2,4-diaminobenzoïque et 2-amino-4-hydroxybenzoïque).

CHIMIE MINÉRALE. — Sur le sous-sulfure d'uranium.

Note de MM. **MARIUS PICON** et **JEAN FLAHAUT**, présentée par M. Paul Lebeau.

L'aluminium se combine sélectivement à l'oxygène de l'oxysulfure d'uranium OSU. On peut ainsi obtenir le sous-sulfure SU qui possède les caractères cristallographiques déjà signalés par Zachariassen. L'isolement de ce produit est assez difficile. Le composé S₃U₄ décrit par Strotzer n'a pu être obtenu. Par contre, il existe des solutions solides SU + U.

⁽⁶⁾ H. ERLÉNMEYER et Coll., *H. C. A.*, 31, 1948, p. 988.

⁽⁷⁾ C. L. GOODACRE et Coll., *Quart. J. Pharmacy and Pharmacol.*, 21, 1948, p. 301.

⁽⁸⁾ H. BLOCH et Coll., *H. C. A.*, 30, 1947, p. 540.

⁽⁹⁾ J. LEHMAN, *Nordisk Med.*, 33, 1947, p. 140.

⁽¹⁰⁾ Alors que le phénol est capable d'empêcher la croissance du *M. tuberculosis* à une concentration non inférieure à 1/20000, l'*o*-aminophénol est encore actif à la concentration de 1/2 000 000 (Chem. Abstr., 1951, 5 757 g).

L'étude des sous-sulfures d'uranium a donné lieu à deux séries de travaux contradictoires. Strotzer et ses collaborateurs, en 1940 ⁽¹⁾ et 1941 ⁽²⁾ ont obtenu, pour un corps de composition S_3U_4 , un spectre cubique de paramètre 5,49, du type ClNa, mais avec de faibles raies supplémentaires qui attesteraient l'absence de l'atome central de soufre dans la maille. La densité 10,455 correspond sensiblement à celle trouvée par le calcul.

En 1949, Zachariasen ⁽³⁾ examine aux rayons X les produits obtenus par Eastman et ses collaborateurs ⁽⁴⁾. Il trouve pour le composé SU une maille cubique du type ClNa, sans raies supplémentaires, de paramètre 5,48 avec une densité théorique de 10,91. Il en conclut que S_3U_4 n'existe pas, mais il n'explique pas la faible densité du produit de Strotzer.

Nos recherches antérieures sur les sulfures S_3U_4 , S_2U_3 et l'oxysulfure OSU ⁽⁵⁾ ont montré que ces composés sont réduits par le carbone à haute température mais que simultanément on aboutit à une carburation.

En utilisant l'aluminium comme réactif, la transformation des sulfures jusqu'au stade SU est très difficile ; par contre, l'oxysulfure est attaqué dès 1175° et l'on observe que l'oxygène se fixe seul sur l'aluminium. Le sous-sulfure ainsi obtenu est encore mélangé à de l'alumine et à l'excès d'aluminium employé. On peut éliminer ces deux impuretés par chauffage dans un vide poussé de 1 100° de millimètre de mercure. La présence d'aluminium favorise l'entraînement de l'alumine. On l'observe dès 1300° et l'on obtient une élimination totale des produits alumineux en 2 h à 1500°.

Cette purification s'accompagne d'importantes réactions secondaires. L'aluminium en excès fournit, au contact du graphite des nacelles, du carbure très réducteur qui désulfure très légèrement le sulfure obtenu. D'autre part, la volatilisation de l'alumine s'accompagne d'une nette dissociation qui engendre une légère oxydation du sous-sulfure avec régénération de traces de l'oxysulfure OSU.

C'est en utilisant un très large excès d'aluminium que les résultats sont les plus favorables. Après la première chauffe à 1300°, l'excès d'aluminium se retrouve à l'état fondu et partiellement aggloméré. Les globules ainsi formés contiennent de l'alumine et un alliage d'uranium et d'aluminium. Leur élimination permet donc d'effectuer une première purification très importante.

Finalement, la préparation consiste à mélanger intimement l'oxysulfure avec 50 % d'aluminium (tamis 60) et à chauffer 1 h à 1300° dans le vide dans un

(1) STROTZER, SCHNEIDER et BILTZ, *Z. anorg. Chem.*, 243, 1940, p. 307 et 322.

(2) STROTZER et ZUMBUSCH, *Z. anorg. Chem.*, 247, 1941, p. 415.

(3) *Acta cryst.*, 2, 1949, p. 291.

(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4019.

(5) M. PICON et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 535 et 784.

tube en alumine frittée. On passe ensuite au tamis 160 qui élimine les globules d'aluminium. Le résidu, exempt d'oxysulfure est mélangé à 50 % d'aluminium et chauffé 30 mn à 1300°. Après un nouveau tamisage, le produit est porté à 1600° dans une nacelle en graphite. La pression est maintenue au début à $1/100^{\circ}$ de millimètre. Elle s'atténue rapidement par suite de la distillation des produits alumineux et elle atteint finalement le vide limite du four, soit $1/2500^{\circ}$ de millimètre. Après 15 mn de séjour à cette pression, on cesse de chauffer.

On obtient ainsi, avec un rendement de 54 %, un corps bien cristallisé possédant un léger reflet métallique jaune laiton. Le spectre déterminé avec un monocristal correspond exactement aux données des auteurs américains, soit une maille cubique du type ClNa , sans les raies supplémentaires mentionnées par Strotzer. On observe cependant très généralement de très faibles raies dénotant la présence de traces d'oxysulfure OSU et aussi un très léger déplacement des raies entraînant une minime diminution du paramètre. Ceci correspond à l'existence de solutions solides ; par exemple, une diminution de la teneur en soufre de 3,5 % entraîne la variation du paramètre de 5,48 à 5,45.

La composition analytique du produit est la suivante :

	S.	U.
Théorie pour SU.....	11,87	88,13
Trouvé.....	11,40	88,50

La densité trouvée 10,31 est inférieure de 0,6 à la valeur théorique 10,91 calculée pour SU et aussi à celle qui correspond à une solution solide $\text{SU} + \text{U}$, car une diminution de 1 % en soufre n'abaisserait la densité que de 0,15. Remarquons que le produit contient des traces d'oxysulfure décelables seulement par le spectre X et que la présence de 5 % de OSU ne diminuerait la densité que de 0,065.

Il faut donc finalement admettre que la maille cubique de SU comporte des manques et de soufre et d'uranium. Cette conclusion est alors en accord avec la densité trop faible, avec l'élimination d'uranium sous forme d'alliage avec l'aluminium lors de la préparation et avec l'aspect des spectres X.

La susceptibilité moléculaire a été déterminée par M. Hoarau. Elle est de $4603 \cdot 10^{-6}$ C. G. S. Eastman avait indiqué $4180 \cdot 10^{-6}$.

Chauffé à 2200° sur le graphite, SU ne fond pas et ne se carbure pas.

En ce qui concerne les propriétés chimiques, il se dissout dans les acides minéraux, mais il est stable en présence de l'acide acétique, des alcalis fixes et de l'ammoniaque, ce qui le différencie du composé S_2U . L'oxydation par l'air est décelable après 48 h à 160°. Il se produit de l'oxysulfure.

MINÉRALOGIE. — *Données nouvelles sur la recristallisation des minéraux métamictes.* Note de MM. **JEAN ORCEL**, **DANIEL FAUQUIER** et **MARC FOËX**, transmise par M. Charles Mauguin.

La bétafite métamictite chauffée recristallise en un mélange de deux (ou trois) espèces minérales différentes qui sont les mêmes, qu'on aille ou non jusqu'à la fusion. On ne peut pas trouver dans la mesure de l'énergie de recristallisation le moyen d'atteindre l'énergie de métamictisation.

L'un de nous ⁽¹⁾ a fait remarquer que l'altération des minéraux métamictes dans leur gisement, postérieurement à leur formation, pouvait modifier notablement la quantité d'énergie libérée lors de leur retour à l'état cristallin sous l'action de la chaleur.

Par conséquent, l'aire du crochet exothermique des courbes d'analyse thermique différentielle de ces minéraux ne correspondrait qu'à une faible partie de l'énergie absorbée au cours de leur métamictisation.

D'ailleurs, on a montré qu'il en était ainsi, même s'il n'y a pas altération postérieure du minéral ⁽²⁾.

D'autre part, on admet généralement que la métamictisation conduit à une destruction du réseau, insuffisante pour faire obstacle au rétablissement de la structure initiale par l'action de la chaleur.

Or les méthodes actuelles [rayons X ⁽³⁾, méthodes optiques ⁽⁴⁾] ne permettent pas de le prouver car elles ne donnent pas de mesure précise du degré de métamictisation.

Il est donc bien difficile de conclure que la chaleur de recristallisation d'un minéral serait proportionnelle au nombre de liaisons rompues dans son réseau ⁽⁵⁾. On peut même penser que l'état de désordre des atomes est tel, que par accroissement de l'agitation thermique, ceux-ci pourraient se regrouper dans d'autres combinaisons que le minéral initial, appartenant à des niveaux d'énergie inférieurs, par exemple sous formes d'oxydes.

C'est dans le but de déterminer la nature de ces regroupements, que nous étudions la fusion et la recristallisation des niobotantalates et titanates d'uranium, en utilisant le four solaire, afin d'éviter les échanges avec les supports.

⁽¹⁾ J. ORCEL, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1052; J. ORCEL et C. LEVY, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1177.

⁽²⁾ P. PELLAS, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 619.

⁽³⁾ P. PELLAS, *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, 77, 1954, p. 447.

⁽⁴⁾ P. PELLAS, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 77, 1954, p. 461.

⁽⁵⁾ J. L. KULP, H. L. VOLCHOK et H. D. HOLLAND, *Amer. Min.*, 37, 1952, p. 709.

Nous avons expérimenté ⁽⁶⁾ notamment sur deux bétafites de Madagascar [Tomboarivo n° 147.11 et Ranomafana n° 120.197]. Les échantillons ont été fondus à l'aide d'une des techniques de traitement à haute température par le rayonnement solaire concentré, mises au point au Laboratoire de l'Énergie Solaire de Montlouis. La masse à traiter a été placée au foyer d'un appareil de 2 kW de façon à produire la fusion d'une portion de 1 cm³ environ.

Après refroidissement sans recuit, on voit déjà à l'œil nu que la masse fondue, brun foncé, possède une cristallinité très nette. L'observation microscopique en lames minces met en évidence dans les deux cas un agrégat de baguettes opaques délimitant des plages de deux autres constituants différents, translucides et biréfringents. L'impression photographique sur plaque nucléaire, d'une section polie de ces agrégats, montre que la radioactivité s'est concentrée dans les constituants biréfringents. Les baguettes opaques sont à peine radioactives.

D'autre part les diagrammes X effectués sur la poudre de ces agrégats sont identiques à ceux que l'on obtient avec les mêmes bétafites après recristallisation sans fusion, consécutive au phénomène exothermique.

Par exemple on obtient pour l'une des bétafites étudiées, les raies caractéristiques correspondant aux équidistances suivantes :

A 10000°.	FF	FF	M		FF			M	F	M		f
	4,06	3,23	3,01	—	2,52	—	—	1,83	1,71	1,66	—	1,56
	f	M	ff			ff	f					
Fondu.	1,49	1,36	1,24	—	—	1,18	1,14	—	—	—	—	—
	FF	FF	F	f	FF	f	f	F	F		f	F
	4,00	3,23	3,01	2,60	2,52	2,20	2,00	1,83	1,71	—	1,59	1,56
	M	M	f	f	f	f	M	f	M	f	M	
	1,49	1,36	1,24	1,22	1,20	1,18	1,15	1,05	1,02	0,99	0,87	—

Il semble donc bien que la bétafite recristallise en donnant un assemblage d'espèces différentes.

Pour le zircon et pour la thorite ⁽⁷⁾ on a constaté que par recristallisation (sans fusion préalable) on obtenait dans certains cas, soit ZrO₂ et de la silice (quartz β ou tridymite) soit ThO₂ et SiO₂.

D'autre part étant donné l'âge (paléozoïque ancien) et la forte radioactivité des bétafites parmi les diverses espèces métamictes on peut considérer que ces minéraux sont parvenus au terme de leur métamictisation.

Par conséquent, la recristallisation des divers individus de cette espèce devrait donner lieu à des libérations d'énergie calorifique voisines.

⁽⁶⁾ F. TROMBE et M. FOEX, *Colloque du C. N. R. S. sur les Hautes Températures*, Paris, 1954.

⁽⁷⁾ KOSTYLIEVA, *Fersman, Mem. Vol.*, 1946, p. 27; STOTT et HILLIARD, *Miner. Mag.*, 27, 1946, p. 198.

Or il n'en est pas ainsi car des échantillons de radioactivité voisine donnent des crochets exothermiques d'ampleur extrêmement variable (*). Et si l'on appliquait à ces minéraux la méthode de détermination des âges indiquée par Kulp, Volchok et Holland, on parviendrait à des divergences inadmissibles pour l'âge des pegmatites de Madagascar.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Boragacées. Développement de l'embryon chez le Cynoglossum officinale L.* Note de M. **PIERRE CRÉTÉ**, présentée par M. René Souèges.

Comme le *Cerithe minor* et l'*Onosma nanum*, qui font partie des Lithospermées, le *Cynoglossum officinale*, qui appartient aux Cynoglossées, tribu dont l'embryogénie nous était encore inconnue, se rattache au mégarchétype II et, par sa tétrade en B₂, au deuxième groupe de la classification périodique.

Les recherches, qui ont porté, ces dernières années, sur l'embryogénie d'une dizaine d'espèces de Boragacées, ont permis d'établir que la famille ne présentait, à ce point de vue, aucune homogénéité. Elles ont démontré l'existence de trois groupes qui se rattachent aux séries A, B et C de la première période de la classification embryogénique de Souèges (¹). Dans la tribu des Cynoglossées, proche de celle des Éritrichiées par ses fleurs régulières et le mode d'insertion de ses nucules, on ignore, jusqu'à présent, tout du mode de développement de l'embryon. Les résultats que nous avons obtenus en nous adressant au *Cynoglossum officinale* L. ont fait apparaître des différences fondamentales entre cette espèce et l'*Eritrichium strictum* Decne., étudié par nous (²), en 1953.

Dans le proembryon bicellulaire (fig. 1), la cellule basale se divise transversalement, la cellule apicale obliquement et la tétrade appartient ainsi à la catégorie B₂ caractérisée, au niveau de l'étage apical, par la présence de deux blastomères de forme et de destinées non identiques (fig. 2). Les éléments du proembryon octocellulaire (fig. 3) présentent une disposition tout à fait caractéristique. La cellule *a* prend une cloison méridienne, la cellule *b*, par contre, une paroi oblique et les quadrants sont disposés en un tétraèdre; l'un d'entre eux, occupant le sommet du proembryon, se différencie en une cellule épiphysaire; dans le même temps, la cellule intermédiaire *m* et la cellule inférieure *ci* de la tétrade se divisent, la première verticalement, la seconde horizontalement. La cellule épiphysaire est à l'origine des initiales de l'écorce et de l'épiderme au sommet de la tige épicotylée. Les cellules qui prennent

(*) J. ORCEL, J. ORCEL et C. LEVY, *loc. cit.*

(¹) R. SOUÈGES et P. CRÉTÉ, *Ann. biol.*, 28, 1952, p. 9.

(²) P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 224.

naissance à partir des trois autres quadrants fournissent la partie cotylée *s. stricto*, c'est-à-dire la zone des deux cotylédons. L'hypocotyle présente une origine mixte : dans sa partie supérieure, il provient de la cellule *m* et correspond à la tige hypocotylée; dans sa partie inférieure, il s'édifie à partir de la cellule *n*, isolée vers le haut par le cloisonnement transversal de la cellule inférieure *ci* de la tétrade, et représente le rudiment de la racine.

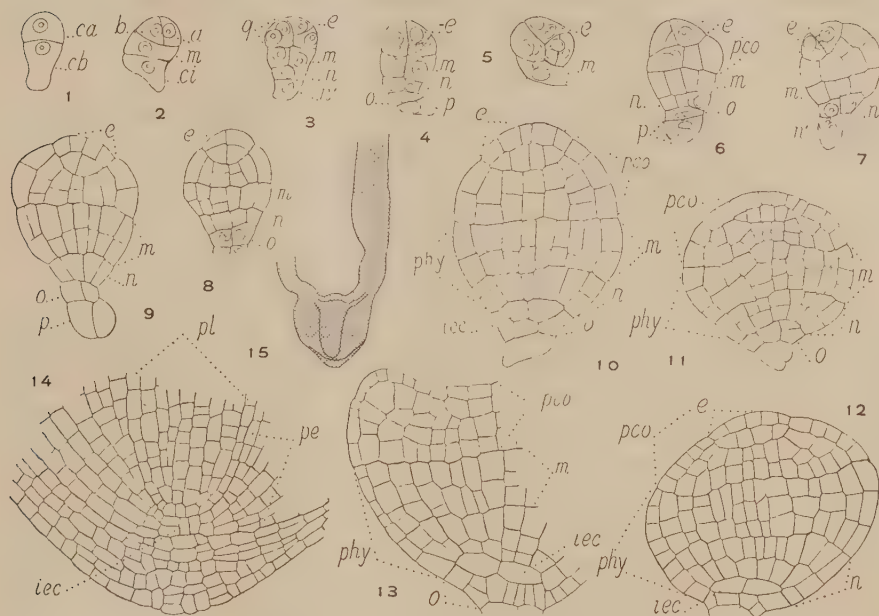


Fig. 1 à 15. — *Cynoglossum officinale* L.

Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *m*, cellule-fille supérieure de *cb* ou rudiment de la tige hypocotylée; *ci*, cellule-fille inférieure de *cb*; *a* et *b*, cellules-filles de *ca*; *q*, quadrants; *e*, épiphyse; *n*, cellule-fille supérieure de *ci* ou rudiment de la racine; *n'*, cellule-fille inférieure de *ci*; *o* et *p*, cellules-filles de *n'*; *pco*, partie cotylée *sensu lato*; *phy*, partie hypocotylée; *pe*, périlème; *pl*, plérome; *iec*, initiales de l'écorce de la racine. En 15, aspect général du proembryon correspondant aux détails figurés en 14. G. = 370; 250 pour les fig. 11 à 13; 240 pour la fig. 14; 25 pour la fig. 15.

La cellule *n'*, sœur de *n*, se divise généralement en deux éléments superposés, *o* et *p* (fig. 4). La cellule *o* donne naissance à deux (fig. 7), puis quatre (fig. 8) cellules circumaxiales. Des parois obliques isolent, dans ces cellules (fig. 11 à droite) ou dans leurs descendantes, en haut, les initiales de l'écorce au sommet radiculaire, en bas, les initiales du primordium de la coiffe (fig. 10 à 14). La cellule *o* donne donc une véritable hypophyse. Le suspenseur, peu développé, provient de la cellule *p*. Plus rarement, la cellule *n'* se divise à l'aide d'une paroi, peut-être verticale ou au moins oblique (fig. 7).

Le *Cynoglossum officinale* diffère radicalement par sa tétrade en B₂, de l'*Eritrichium strictum*, dont la tétrade appartient à la catégorie C₂. Son embryogénèse confirme, par contre, et en offrant même des formes plus régulières, ce qui a été observé chez le *Cerinth minor* L. ⁽³⁾ et l'*Onosma nanum* DC. ⁽⁴⁾, qui appartiennent l'un et l'autre à la tribu des Lithospermées. Ce nouvel exemple confirme l'intérêt présenté par l'application, à l'étude systématique des Boragacées, des données embryogéniques qui doivent permettre de remanier complètement la classification de la famille et de déterminer, avec précision, les rapports phylogénétiques des nouveaux groupements.

BIOLOGIE. — *Évolution des pigments caroténoïdes de l'hypoderme au cours de la formation des nouveaux téguments chez le Crabe Carcinus mænas*. Note de M. **ROLAND LENEL**, transmise par M. Louis Fage.

Les pigments caroténoïdes de la carapace des Crabes résultent d'une évolution au cours des formations préexuviales de ceux de l'hypoderme.

La nature des pigments caroténoïdes présents dans la carapace du Crabe *Carcinus mænas* a été indiquée dans une Note récente ⁽¹⁾. Rappelons que nous avons extrait de cette partie de l'animal deux pigments principaux : une xanthophylle en général entièrement hypophasique, ayant une courbe spectrophotométrique à trois maxima vers 422, 444 et 473 mμ dans l'hexane et éluee d'une colonne d'alumine « standardisée d'après Brockmann » par une solution d'éther de pétrole saturé de méthanol ; l'astaxanthine totalement hypophasique à maximum unique à 470 mμ dans l'hexane et fortement adsorbée sur la même colonne chromatographique sans être éluee par la solution précédente. Ce sont ces pigments qui, à l'état de combinaisons protéiques, colorent de teintes variables la couche pigmentaire de la carapace.

Or, depuis les travaux de Vitzou ⁽²⁾, on sait que le squelette tégumentaire est sécrété par l'épithélium. La couche pigmentaire, plus exactement appelée par Drach ⁽³⁾ couche préexuviale, se formant avant la mue et la couche principale après la mue. D'autre part, Verne ⁽⁴⁾ a montré que les pigments de la carapace avaient pour origine les ramifications des chromatophores de l'hypoderme qui se trouvent inclus dans les strates des téguments en formation.

Une partie des caroténoïdes de l'hypoderme se retrouve donc dans la cara-

⁽¹⁾ R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 200.

⁽²⁾ R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2164.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2020.

⁽⁴⁾ *Arch. Zool. Expér.*, **10**, p. 1882.

⁽⁵⁾ *Ann. Inst. Océan.*, **19**, fasc. 3, 1939.

⁽⁶⁾ *Thèse*, Paris, 1921.

pace à la mue suivante. Il était alors intéressant de suivre l'évolution et de comparer ces pigments, initialement de même nature, mais se trouvant par la suite dans des situations différentes. Nous avons extrait séparément les caroténoïdes de l'hypoderme, des nouveaux téguments dans le cas des animaux D₂, D₃, D₄, et de la carapace d'un même crabe ainsi que ceux des exuvies des animaux ayant mué et qui ont été étudiés par la suite en A, B ou C.

L'analyse de l'hypoderme nous a révélé plusieurs pigments dont il est très difficile de définir la nature exacte tant leurs propriétés semblent voisines et leurs proportions en général très variables. Nous y avons mis en évidence :

— un pigment jaune adsorbé sur colonne d'alumine d'où il est élué par l'éther de pétrole additionné de traces de méthanol, ayant une courbe spectrophotométrique à deux maxima principaux à 423 et 448 m μ dans l'éther de pétrole mais montrant aussi deux maxima bien plus faibles vers 398 et 473 m μ ; il est épiphase avant la saponification et hypophasique après, la forme de la courbe n'étant pas modifiée. Il ne nous est pas possible pour le moment de placer ce caroténoïde dans la nomenclature de ceux déjà identifiés.

— un pigment rose orange à propriétés chromatographiques identiques au précédent, ce qui complique son étude, dont la courbe révèle un seul maximum vers 450 m μ dans l'éther de pétrole et à propriété épiphase. Après la saponification, ce pigment se transforme en astacine, ce qui est caractéristique de l'astaxanthine, alors que les autres propriétés sont très différentes.

Nous avons d'ailleurs, chez d'autres individus, trouvé dans l'hypoderme d'autres pigments de même couleur, ayant sensiblement mêmes propriétés et dont la courbe a un maximum unique vers 460 ou 470 m μ selon les cas; ils sont toujours épiphases et se transforment tous en astacine par saponification.

Nous sommes donc en présence de caroténoïdes voisins de l'astaxanthine typique à courbes de même forme mais décalées, parfois jusqu'à 20 m μ , vers les courtes longueurs d'ondes. Nous retrouvons ici, ce que nous avons déjà signalé ⁽⁵⁾, et nous acceptons les conclusions d'autres auteurs ⁽⁶⁾ qui, trouvant ces mêmes phénomènes dans le cas de la Crevette *Aristeomorpha foliacea*, envisagent l'existence de formes stéréoisomères de l'astaxanthine.

Pour les nouveaux téguments prélevés sous la carapace, les résultats ont été très variables selon les animaux. Dans certains, les pigments trouvés furent identiques, soit à ceux de la carapace, soit à ceux de l'hypoderme du même individu; pour d'autres, nous avons trouvé un mélange de certains d'entre eux; quelquefois même nous avons vu apparaître des pigments légèrement différents, ayant des propriétés chromatographiques et spectrophotométriques

⁽⁵⁾ *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1449.

⁽⁶⁾ R. GRANGAUD, C. CHECHAN et M^{lle} R. MASSONET, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 1025.

nettement intermédiaires. Enfin, les exuvies nous ont toujours donné les mêmes pigments que la nouvelle carapace du même Crabe.

De toutes ces constatations, il ressort que les pigments caroténoïdes trouvés dans l'hypoderme sont toujours différents de ceux de la carapace, que leur transformation a lieu au moment de la formation de la couche préexuviale donc en D_1 et qu'il n'est pas impossible qu'elle se continue jusqu'à la mue (D_1). Après l'exuviation, une fois A_1 , nous n'avons jamais constaté de modifications dans la nature des caroténoïdes de la couche pigmentaire, malgré certaines « modifications chimiques importantes » mentionnées par Drach ⁽³⁾ (p. 292) à propos d'autres sujets.

Remarquons aussi une certaine analogie entre les proportions des pigments de même « couleur » : si un hypoderme contient peu de pigments jaunes, les nouveaux téguments et la carapace contiendront de même peu de pigments jaunes de propriétés pourtant différentes.

Nous en concluons que les pigments de l'hypoderme donneront bien, après transformation chimique, les pigments « spécifiques » de la carapace. On constate d'ailleurs que tous les caroténoïdes de l'hypoderme sont épiphasiques et facilement élués de la colonne chromatographique, et que leurs courbes spectrophotométriques ont des maxima situés à des longueurs d'ondes plus basses par rapport à ceux du pigment des carapaces; ceux-ci sont en outre tous hypophasiques donc difficiles à éluer de la colonne. C'est donc dans le sens d'une complication de la molécule que se fait la transformation de ces caroténoïdes.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la clarification du sérum lipémique par l'héparine in vitro*. Note de MM. **MEIER BURSTEIN** et **JEAN SAMAILLE**, présentée par M. Léon Binet.

On sait depuis les travaux de Hahn ⁽¹⁾ que l'injection intraveineuse d'héparine clarifie le sérum lipémique, en faisant disparaître les chylomicrons. Par contre, *in vitro*, l'héparine s'avère inefficace et ne diminue pas la densité optique du sérum.

Or, nous avons pu constater qu'il n'en est pas de même en présence d'un excès de calcium. En effet, lorsqu'on ajoute à un volume de sérum lactescent (lipémie post-prandiale chez l'Homme, lipémie post-hémorragique chez le Lapin, néphrose lipoïdique chez un malade), un dixième de volume d'une solution de CaCl_2M et un dixième de volume d'une solution d'héparine à 5 %, le mélange se trouble instantanément; après centrifugation (10 mm à 10 000 t mn), on obtient un sérum parfaitement clair, à la surface duquel

(1) *Science*, 98, 1943, p. 19.

les chylomicrons agglomérés forment une pellicule grasseuse. Dans les mêmes conditions, un sérum transparent, non lipémique, ne donne aucun trouble. Il n'y a donc que les chylomicrons, constitués essentiellement par des graisses neutres, dont l'état physique soit modifié *in vitro* en présence de CaCl_2 et d'héparine.

Le dosage des lipides (méthode de Delsal) nous a montré que le sérum lipémique, additionné d'héparine et de chlorure de calcium, perd après centrifugation une fraction importante de ses lipides. On retrouve ceux-ci dans le surnageant.

*Taux des lipides, en grammes,
par litre de sérum avant et après adjonction d'héparine et de CaCl_2 .*

10 cm³ de sérum + 1 cm³ d'une solution d'héparine à 5% + 1 cm³ d'une solution de CaCl_2 M.

n^{os} 1 à 6 : sérums prélevés chez des donneurs au cours de la période post-prandiale;

n^o 7 : sérum de Lapin rendu hyperlipémique par des hémorragies répétées.

N ^o	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Avant.....	11	8,8	10	9	9,50	8,50	18
Après.....	4,7	4,4	5,40	4,50	4,20	4,50	6

Notons que ni l'héparine seule, ni le CaCl_2 seul, ni la centrifugation seule ne font baisser le taux des lipides du sérum lipémique.

La concentration minima d'héparine qui permet une clarification complète d'un sérum fortement lipémique est de 2 à 3 mg d'héparine par centimètre cube de sérum. Avec des concentrations plus faibles, le sérum n'est que partiellement clarifié après centrifugation, et la pellicule surnageante est plus mince. Un excès d'héparine (5 à 10 mg/cm³ de sérum) ne change pas le taux des lipides rendus insolubles.

En ce qui concerne la solution calcique, il faut qu'elle soit au moins moléculaire (1 volume de sérum + 0,1 volume de la solution calcique). Avec une solution 0,5 M la clarification du sérum est incomplète.

Conclusions. — L'addition d'héparine et de chlorure de calcium à un sérum lipémique *in vitro* rend celui-ci transparent après centrifugation. En même temps, le taux des lipides sériques baisse. La clarification du sérum par délipidation partielle est due à l'insolubilisation des chylomicrons qui forment une pellicule à la surface du sérum.

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUILLET 1955

(suite et fin).

Année géophysique internationale. Bulletin d'information n° 3 du Comité spécial de l'Année géophysique internationale. (CSAGI). Reprint from *IUGG News letter*, n° 11, 1955, Uccle, Secrétariat général du CSAGI, published by The international Union of geodesy and geophysics. London, Butterworths scientific publications, 1955; 1 vol. 25 cm.

Nyare undersökningar över skogsträden mykorrhizasvampar och det fysiologiska wäxel-spelet mellan dem och trädens rötter, av ELIAS MELIN. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1955; 1 fasc. 23,5 cm.

Chromatography combined with automatic recording of electrolytic conductivity, by BIRGER DRAKE. Stockholm, Esselte AB, 1955; 1 fasc. 23 cm.

Relative intensities of the X-ray K lines of heavier elements, by OLOF BECKMAN, in *Arkiv för fysik*. Band 9, n° 32. Stockholm, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB. London, H. K. Lewis. Paris, C. Klincksieck, 1955; 1 fasc. 24 cm.

Some properties of the soft component of cosmic radiation. Neutral Mesons. Bremsstrahlung, by A. GÖSTA EKSPONG, Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1955; 1 fasc. 24 cm.

A study of some properties of ionic crystal, by STIG O. LUNDQVIST. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1955; 1 fasc. 24 cm.

Studies on myxobacteria with special reference to growth conditions and bacteriolytic activity, by BÖRJE NORÉN. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1955; 1 fasc. 23 cm.

Studies on phosphoproteins, by CARL-HENRIC DE VERDIER. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1955; 1 fasc. 22,5 cm.

Diatoméerna i långans sjövegetation, av NILS QUENNERSTEDT, in *Acta phytogeographica Suecica*, 36. Thèse, Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1955; 1 fasc. 27 cm.

Les grands problèmes des sciences. Ouvrages réunis par M^{me} P. FÉVRIER. IV. *La théorie du champ unifié d'Einstein et quelques-uns de ses développements*, par MARIE-ANTOINETTE TONNELAT. Préface d'ANDRÉ LICHNEROWICZ. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Cahiers scientifiques publiés sous la direction de M. GASTON JULIA. Fascicule XIX. *Introduction mathématique aux théories quantiques*, par GASTON JULIA. Deuxième partie. Deuxième édition remaniée et augmentée à partir de leçons rédigées par M. R. MARROT. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 vol. 25 cm.

Id. Fasc. XXII. — *Représentation conforme et transformations à intégrale de Dirichlet bornée*, par M^{me} JACQUELINE LELONG-FERRAND. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Gaston Julia).

Les rongeurs domestiques nuisibles. Aperçu sur leur légende, leur histoire, leur vie, les dangers qu'ils représentent et les moyens de les combattre, par J. LHOSTE. Paris, Dunod, 1955; 1 vol. 21 cm.

Société géologique de Belgique. *Prodrome d'une description géologique de la Belgique*, publiée sous la direction de PAUL FOURMARIER, avec la collaboration de divers. En annexe, une carte géologique à l'échelle du 500 000^e dressée par P. DE BÉTHUNE. (Hommage de la Société géologique de Belgique à son secrétaire général honoraire Paul Fourmarier à l'occasion de son LXXV^e anniversaire (1877-1952). Liège, H. Vaillant-Carmanne, 1954; 1 vol. 32 cm.

Institut des Parcs nationaux du Congo belge. *Les Parcs nationaux du Congo belge*. Bruxelles, 1955, 1 vol. 21 cm.

Id. Exploration du Parc National Albert. Mission G. F. de Witte (1933-1935). Fascicule 84. *Cicadellidæ (Hemiptera homoptera)*, by JOHN WILLIAM EVANS (Sydney). Mission J. de Heinzelin de Braucourt (1950). Fascicule 1. *Le fossé tectonique sous le parallèle d'Ishango*, par JEAN HEINZELIN DE BRAUCOURT (Bruxelles). Exploration du parc national de l'Upemba. Mission G. F. de Witte, en collaboration avec W. Adam, A. Janssens, L. Van Meel et R. Verheyen (1946-1949). Fascicule 37. *Cicadellidæ (Hemiptera homoptera)*, by JOHN WILLIAM EVANS (Sydney). Fascicule 39. *Osorühæ (Coleoptera polyphage) Fam. Staphylinidæ*, par GASTON FAGEL (Bruxelles). Exploration du Parc national de la Kagera. Mission J. Lebrun (1937-1938). Fascicule 2. *Esquisse de la végétation du Parc national de la Kagera*, par J. LEBRUN (Bruxelles). Bruxelles, 1955; 5 fasc. 28 cm.

Université de Paris. Les Conférences du Palais de la Découverte. Série A, n° 206 : *Les phénomènes de la sexualité chez les champignons*, par M. FERNAND MOREAU. N° 207 : *Les preuves de la rotation de la terre*, par M. HENRI BEGHIN. N° 208 : *Un aspect du travail scientifique à Strasbourg : les sciences de la nature*, par H. J. MARESQUELLE. Série D, n° 35 : *Histoire de la Parasitologie*, par M. H. HARANT. Paris, 1955; 4 fasc. 18 cm.

Une question controversée. Vauquelin fut-il membre de l'Académie des sciences?, par MAURICE BOUVET, in *Revue d'histoire de la Pharmacie*, n° 145, juin 1955. Paris, Société de la Pharmacie; 1 fasc. 24 cm.

Bibliothèque de philosophie contemporaine fondée par Félix Alcan. Logique et philosophie des sciences, section dirigée par GASTON BACHELARD. *Lavoisier, théoricien et expérimentateur*, par MAURICE DAUMAS. Paris, Presses universitaires de France, 1955; 1 vol. 23 cm.

Nuclear power reactors. A Report to the U. S. Atomic Energy Commission, by the Nuclear power project staff of FOSTER WHEELER CORPORATION, New York and PIONEER SERVICE AND ENGINEERING CO, Chicago. Volume II. Washington, U. S. Atomic Energy Commission, March 1955; 1 fasc. 23 cm.

ANL-5410. Argonne National Laboratory. *Manual of special materials analytical Laboratory procedures*, compiled by JAMES H. PATTERSON. University of Chicago, March 1955; 1 fasc. 27,5 cm.

Phénomènes de toujours et conception d'aujourd'hui : La réaction en chaîne, par PIERRE MONNET. Extrait du *Bulletin de la Société d'Études des Hautes-Alpes*, année 1955. Gap, Imprimerie Ribaud, 1955; 1 fasc. 25 cm.

Une expérience de correction torrentielle donnerait-elle la clé du phénomène des transports solides par les eaux courantes ?, par PIERRE MONNET. Extrait de la *Revue de géographie alpine*, Grenoble, s. d.; 1 fasc. 25 cm.

Festschrift der Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen zu Ehren des Herrn ministerpräsidenten Karl Arnold, anlässlich des fünfjährigen Bestehens der Arbeitsgemeinschaft für Forschung am 4. Mai 1955. Köln und Opladen, Westdeutscher Verlag, 1955; 1 vol. 24 cm.

Bibliographia araneorum. Analyse méthodique de toute la littérature aranéologique jusqu'en 1939, par PIERRE BONNET. Tome II (1^{re} partie : A-B). Toulouse, Imprimerie Douladouze, 1955; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Maurice Caullery).

Colloques internationaux du Centre National de la Recherche scientifique. LV. *Principes fondamentaux de classification stellaire.* Paris, 29 juin-4 juillet 1953. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1955; 1 vol. 24 cm.

Les préoccupations des minéralogistes français au XVIII^e siècle. *Précisions sur la biographie du mathématicien Vandermonde et de sa famille. Quelques aspects de la personnalité de Lavoisier*, par ARTHUR RIRAMBAUT, extraits des *Actes du Congrès de Luxembourg*. 72^e session de l'Association française pour l'avancement des sciences (juillet 1953); 3 fasc. 24 cm.

Comité national français de géodésie et de géophysique. *Carte gravimétrique de France. Anomalies isostatiques calculées dans l'hypothèse d'Airy. T = 30 km avec la densité 2,67 par rapport aux valeurs normales sur l'ellipsoïde international (1930) échelle: 1/1 000 000^e.* Dressée au Bureau gravimétrique sous la direction du R. P. PIERRE LEJAY, par M^{lle} SUZANNE CORON avec le concours de M^{mes} DUQUESNE et HUSSON. 2 cartes 105,5 × 62,5 (présentées par M. Pierre Lejay).

